

DERWENT-ACC-NO: 1998-585551
DERWENT-WEEK: 200027
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Transparent, biaxially oriented polyester film useful for the packaging of food, snacks and beverages - contains ethylene-2,6-naphthalate units and has a low permeability to oxygen

INVENTOR: CRASS, G; PEIFFER, H ; ROTH, W ; CRAB, G

PATENT-ASSIGNEE: HOECHST DIAFOIL GMBH[FARH], MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH[MITSN]

PRIORITY-DATA: 1997DE-1020506 (May 15, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
US 6054212 A	April 25, 2000	N/A	000	B23B 005/16
EP 878297 A2	November 18, 1998	G	011	B32B 027/36
DE 19720506 A1	November 19, 1998	N/A	000	C08L 067/02
JP 10315421 A	December 2, 1998	N/A	011	B32B 027/36
KR 98087027 A	December 5, 1998	N/A	000	B32B 027/36

DESIGNATED-STATES: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK N L PT RO SE SI

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
US 6054212 A	N/A	1998US-0079239	May 14, 1998
EP 878297 A2	N/A	1998EP-0108016	May 2, 1998
DE 19720506 A1	N/A	1997DE-1020506	May 15, 1997
JP 10315421 A	N/A	1998JP-0152178	May 14, 1998
KR 98087027 A	N/A	1998KR-0017299	May 14, 1998

INT-CL_(IPC): B23B005/16; B29C047/00 ; B32B027/36 ; B65D065/40 ; B65D081/20 ; C08J005/18 ; C08J007/16 ; C08L067/02

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 878297A

BASIC-ABSTRACT: A transparent, biaxially oriented polyester film (I) has a base layer consisting of at least 80 wt.% of a thermoplastic polyester and a covering layer. The covering layer consists of a polymer or mixture of polymers comprising at least 40 wt.% ethylene-2,6-naphthalate units and upto 60 wt.% ethylene terephthalate units and optionally up to 60 wt.% of other cycloaliphatic or aromatic diols and/or dicarboxylic acids. The Tg 2 value of the polyester film is greater than that of the base layer but less than that of the covering layer.

Also claimed is a process for the production of (I) by co-extruding the base

and covering layer(s) to form a film, biaxially stretching the film followed by thermal fixing.

USE - The film is useful for packaging of food and beverages.

ADVANTAGE - The film (I) is transparent and has a low permeability to oxygen.

ABSTRACTED-PUB-NO: US 6054212A

EQUIVALENT-ABSTRACTS: A transparent, biaxially oriented polyester film (I) has a base layer consisting of at least 80 wt.% of a thermoplastic polyester and a covering layer. The covering layer consists of a polymer or mixture of polymers comprising at least 40 wt.% ethylene-2,6-naphthalate units and up to 60 wt.% ethylene terephthalate units and optionally up to 60 wt.% of other cycloaliphatic or aromatic diols and/or dicarboxylic acids. The Tg 2 value of the polyester film is greater than that of the base layer but less than that of the covering layer.

Also claimed is a process for the production of (I) by co-extruding the base and covering layer(s) to form a film, biaxially stretching the film followed by thermal fixing.

USE - The film is useful for packaging of food and beverages.

ADVANTAGE - The film (I) is transparent and has a low permeability to oxygen.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS:

TRANSPARENT BIAxIAL ORIENT POLYESTER FILM USEFUL PACKAGE FOOD SNACK
BEVERAGE
CONTAIN ETHYLENE NAPHTHALATE UNIT LOW PERMEABLE OXYGEN

DERWENT-CLASS: A23 A92 P54 P73 Q34

CPI-CODES: A05-E01D3; A11-B02A; A11-B02C; A11-B07A; A12-P01A;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

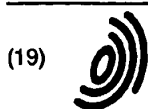
018 ; D11 D10 D20 D18 D32 D78 D50 D63 D93 F90 F41 E22 E00 ; D01
D11 D10 D19 D18 D31 D76 D50 D63 D90 F90 F41 E21 E00 ; G1025*R G0997
D01 F28 F26 D13*R ; G1149*R G1092 D01 D18 D76 F32 F30 ; P0839*R
F41 D01 D63 ; H0293 ; S9999 S1285*R ; P0839*R F41 D01 D63 ; H0293
; S9999 S1285*R ; H0033 H0011

Polymer Index [1.2]

018 ; D11 D10 D20 D18 D32 D78 D50 D63 D93 F90 F41 E22 E00 ; D01
D11 D10 D19 D18 D31 D76 D50 D63 D90 F90 F41 E21 E00 ; G1025*R G0997
D01 F28 F26 D13*R ; G1149*R G1092 D01 D18 D76 F32 F30 ; G1343*R
G1310 G4024 D01 D60 F37 F35 E00 ; P0839*R F41 D01 D63 ; H0293 ;
S9999 S1285*R ; P0839*R F41 D01 D63 ; H0293 ; S9999 S1285*R ; H0033
H0011

Polymer Index [1.3]

018 ; P0884 P1978 P0839 H0293 F41 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D63
D90 E21 E00 ; S9999 S1285*R



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 878 297 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
18.11.1998 Patentblatt 1998/47

(51) Int. Cl.⁶: **B32B 27/36, B65D 65/40**

(21) Anmeldenummer: **98108016.1**

(22) Anmeldetag: **02.05.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **15.05.1997 DE 19720506**

(71) Anmelder: **Hoechst Diafoil GmbH
65203 Wiesbaden (DE)**

(72) Erfinder:
• **Peiffer, Herbert
55126 Mainz (DE)**

• **Roth, Werner
65817 Eppstein (DE)**
• **Crab, Gunter
65232 Taunusstein-Wehen (DE)**

(74) Vertreter:
**Schweitzer, Klaus, Dr. et al
Patentanwaltskanzlei Zounek,
Industriepark Kalle-Albert,
Rheingaustrasse 190-196
65203 Wiesbaden (DE)**

(54) **Transparente Polyesterverbundfolie mit hoher Sauerstoffbarriere, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

(57) Offenbart ist eine transparente, biaxial orientierte Polyesterfolie mit einer Basisschicht, die zu mindestens 80 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester besteht, und mindestens einer Deckschicht, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Deckschicht aus einem Polymer oder einem Gemisch von Polymeren besteht, das mindestens 40 Gew.-% Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten enthält und bis zu 60 Gew.-% an Ethylenterephthalat-Einheiten und/oder Einheiten aus cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen und/oder Dicarbonsäuren enthält, mit der Maßgabe, daß der T_g -Wert der Polyesterfolie über dem T_g -Wert der Basisschicht, aber unter dem T_g -Wert der Deckschicht liegt. Die Folie besitzt eine geringe Durchlässigkeit für Luft-sauerstoff. Sie eignet sich besonders für Verpackungszwecke, speziell zur Verpackung von Lebens- und Genußmitteln.

EP 0 878 297 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine transparente, biaxial orientierte Polyesterfolie mit einer Basisschicht, die zu mindestens 80 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester besteht, und einer Deckschicht. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Folie und ihre Verwendung.

In vielen Fällen wird bei Lebensmittelverpackungen eine hohe Sperrwirkung gegenüber Gasen, Wasserdampf und Aromastoffen verlangt. Üblicherweise werden deshalb metallisierte oder mit Polivinylidenchlorid (PVDC) beschichtete Polypropylenfolien verwendet. Metallisierte Polypropylenfolien sind jedoch nicht transparent und werden deshalb dort nicht eingesetzt, wo der Blick auf den Inhalt zusätzliche Werbewirksamkeit verspricht. Mit PVDC beschichtete Folien sind zwar transparent, aber die Beschichtung erfolgt - ebenso wie die Metallisierung - in einem zweiten Arbeitsgang, der die Verpackung deutlich verteuert. Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere (EVOH) zeigen ebenfalls eine hohe Sperrwirkung. Aber mit EVOH modifizierte Folien sind besonders stark gegenüber Feuchte empfindlich, was den Anwendungsbereich einschränkt. Wegen ihrer schlechten mechanischen Eigenschaften sind sie zudem relativ dick, oder sie müssen kostenintensiv mit anderen Materialien laminiert werden. Außerdem sind sie nach Gebrauch problematisch zu entsorgen. Einige Rohstoffe sind zudem für die Herstellung von Lebensmittelverpackungen ungeeignet bzw. nicht amtlich zugelassen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, eine transparente, biaxial orientierte Polyesterfolie zur Verfügung zu stellen, die sich einfach und preiswert herstellen läßt, die guten physikalischen Eigenschaften der bekannten Folien besitzt und keine Entsorgungsprobleme verursacht.

Gelöst wird die Aufgabe durch eine biaxial orientierte Polyesterfolie mit einer Basisschicht, die zu mindestens 80 Gew.-% aus (mindestens) einem thermoplastischen Polyester besteht und mindestens einer Deckschicht, wobei die Folie dadurch gekennzeichnet ist, daß die Deckschicht(en) aus einem Polymer oder einem Gemisch von Polymeren besteht/bestehen, das mindestens 40 Gew.-% an Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten und bis zu 60 Gew.-% an Ethylenterephthalat-Einheiten und/oder bis zu 60 % Einheiten aus cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen und/oder Dicarbonsäuren enthält, mit der Maßgabe, daß der T_g -Wert der Polyesterfolie über dem T_g -Wert der Basisschicht, aber unter dem T_g -Wert der Deckschicht liegt. Die erfindungsgemäße Folie weist allgemein eine Sauerstoffpermeation von weniger als $80 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ bar d}$, bevorzugt weniger als $75 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ bar d}$, besonders bevorzugt weniger als $70 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ bar d}$ auf.

Bevorzugt ist eine Polyesterfolie, in der die Polymere der Deckschicht mindestens 65 Gew.-% an Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten und bis zu 35 Gew.-% an Ethylenterephthalat-Einheiten enthalten. Davon ist wiederum eine solche Polyesterfolie besonders bevorzugt, in der die Polymere der Deckschicht mindestens 70 Gew.-% an Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten und bis zu 30 Gew.-% an Ethylen-terephthalat-Einheiten enthalten. Die Deckschicht kann jedoch auch vollständig aus Ethylen-2,6-naphthalat-Polymeren bestehen.

Geeignete aliphatische Diole sind beispielsweise Diethylenglykol, Triethylenglykol, aliphatische Glykole der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, wobei n eine ganze Zahl von 3 bis 6 darstellt (insbesondere Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol und Hexan-1,6-diol) oder verzweigte aliphatische Glykole mit bis zu 6 Kohlenstoff-Atomen, cycloaliphatische, gegebenenfalls heteroatomhaltige Diole mit einem oder mehreren Ring. Von den cycloaliphatischen Diolen sind Cyclohexandiole (insbesondere Cyclohexan-1,4-diol) zu nennen. Geeignete andere aromatische Diole entsprechen beispielsweise der Formel $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$, wobei X für $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder $-\text{SO}_2-$ steht. Daneben sind auch Bisphenole der Formel $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ gut geeignet.

Aromatische Dicarbonsäuren sind bevorzugt Benzoldicarbonsäuren, Naphthalindicarbonsäuren (beispielsweise Naphthalin-1,4- oder 1,6-dicarbonsäure), Biphenyl- x,x' -dicarbonsäuren (insbesondere Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure), Diphenylacetylen- x,x' -dicarbonsäuren (insbesondere Diphenylacetylen-4,4'-dicarbonsäure) oder Stilben- x,x' -dicarbonsäuren. Von den cycloaliphatischen Dicarbonsäuren sind Cyclohexandicarbonsäuren (insbesondere Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure) zu nennen. Von den aliphatischen Dicarbonsäuren sind die $(\text{C}_3-\text{C}_{19})$ Alkandisäuren besonders geeignet, wobei der Alkanteil geradkettig oder verzweigt sein kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung dieser Folie. Es umfaßt das

- a) Herstellen einer Folie aus Basis- und Deckschicht(en) durch Coextrusion,
- b) biaxiale Verstrecken der Folie und
- c) Thermofixieren der verstreckten Folie.

Zur Herstellung der Deckschicht werden zweckmäßig Granulate aus Polyethylenterephthalat und Polyethylen-2,6-naphthalat im gewünschten Mischungsverhältnis direkt dem Extruder zugeführt. Die beiden Materialien lassen sich bei etwa 300°C und bei einer Verweilzeit von etwa 5 min aufschmelzen und extrudieren. Unter diesen Bedingungen können im Extruder Umesterungsreaktionen ablaufen, bei denen sich Copolymere aus den Homopolymeren bilden.

Die Polymere für die Basisschicht werden zweckmäßig über einen weiteren Extruder zugeführt. Etwa vorhandene Fremdkörper oder Verunreinigungen lassen sich aus der Polymerschmelze vor der Extrusion abfiltrieren. Die Schmel-

zen werden dann in einer Mehrschichtdüse zu flachen Schmelzefilmen ausgeformt und übereinander geschichtet. Anschließend wird der Mehrschichtfilm mit Hilfe in r Kühlwalze und gegebenen nfalls weiteren Walzen abgezogen und verfestigt.

Die biaxiale Verstreckung wird im allgemeinen sequentiell durchgeführt. Dabei wird vorzugsweise erst in Längs-
 5 richtung (d.h. in Maschinenrichtung) und anschli ßend in Querrichtung (d.h. senkrecht zur Maschinenrichtung) ver-
 streckt. Dies führt zu einer Orientierung der Molekülketten. Das Verstrecken in Längsrichtung läßt sich mit Hilfe zweier
 entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschieden schnell laufenden Walzen durchführen. Zum Querver-
 strecken benutzt man allgemein einen entsprechenden Kluppenrahmen.

Die Temperatur, bei der die Verstreckung durchgeführt wird, kann in einem relativ großen Bereich variieren und
 10 richtet sich nach den gewünschten Eigenschaften der Folie. Im allgemeinen wird die Längsstreckung bei 80 bis 130 °C
 und die Querstreckung bei 90 bis 150 °C durchgeführt. Das Längsstreckverhältnis liegt allgemein im Bereich von 2,5:1
 bis 6:1, bevorzugt von 3:1 bis 5,5:1. Das Querstreckverhältnis liegt allgmein im Bereich von 3,0:1 bis 5,0:1, bevorzugt
 von 3,5:1 bis 4,5:1.

Bei der nachfolgenden Thermofixierung wird die Folie etwa 0,1 bis 10 s lang bei einer Temperatur von 150 bis 250
 15 °C gehalten. Anschließend wird die Folie in üblicher Weise aufgewickelt.

Von großem Vorteil bei diesem Verfahren ist, daß dem Extruder Granulate zugegeben werden können, die die
 Maschine nicht verkleben.

Die Basisschicht der Folie besteht bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-% aus dem thermoplastischen Polyester.
 Dafür geeignet sind Polyester aus Ethylenglykol und Terephthalsäure (= Polyethylterephthalat, PET), aus Ethylengly-
 20 kol und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure (= Polyethylen-2,6-naphthalat, PEN), aus 1,4-Bis-hydroxymethylcyclohexan und
 Terephthalsäure [= Poly(1,4-cyclohexandimethylterephthalat, PCDT) sowie aus Ethylenglykol, Naphthalin-2,6-dicar-
 bonsäure und Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure (= Polyethylen-2,6-naphthalatbibenzoat, PENBB). Besonders bevorzugt
 sind Polyester, die zu mindestens 90 mol.-%, bevorzugt mindestens 95 mol.-%, aus Ethylenglykol- und Terephthalsäure-
 25 Einheiten oder aus Ethylenglykol- und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure-Einheiten bestehen. Die restlichen Monomerein-
 heiten stammen aus anderen Diolen bzw. Dicarbonsäuren. Geeignete Diol-Comonomere sind beispielsweise Diethy-
 lenglykol, Triethylenglykol, aliphatische Glykole der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n\text{-OH}$; wobei n eine ganze Zahl von
 3 bis 6 darstellt, verzweigte aliphatische Glykole mit bis zu 6 Kohlenstoff-Atomen, aromatische Diole der allgemeinen
 Formel $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$, wobei X für $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder $-\text{SO}_2-$ steht, oder Bisphenole der
 allgemeinen Formel $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_4\text{H}_6\text{-O}_4\text{H}$ eingesetzt werden.

30 Die Dicarbonsäure-Comonomereinheiten leiten sich bevorzugt ab von Benzoldicarbonsäuren, Naphthalindicarbon-
 säuren, Biphenyl-x,x'-dicarbonsäuren (insbesondere Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure), Cyclohexandicarbonsäuren (ins-
 besondere Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure), Diphenylacetylen-x,x'-dicarbonsäuren (insbesondere Diphenylacetylen-
 4,4'-dicarbonsäure), Stilben-x,x'-dicarbonsäure oder $(\text{C}_1\text{-C}_{16})$ Alkandicarbonsäuren, wobei der Alkanteil geradkettig
 oder verzweigt sein kann.

35 Die Herstellung der Polyester kann nach dem Umesterungsverfahren erfolgen. Dabei geht man von Dicarbonsäu-
 reestern und Diolen aus, die mit den üblichen Umesterungskatalysatoren, wie Zink-, Calcium-, Lithium- und Mangan-
 Salzen, umgesetzt werden. Die Zwischenprodukte werden dann in Gegenwart allgemein üblicher Polykondensations-
 katalysatoren, wie Antimontrioxid oder Titan-Salzen, polykondensiert. Die Herstellung kann ebenso gut nach dem
 Direktveresterungsverfahren in Gegenwart von Polykondensationskatalysatoren erfolgen. Dabei geht man direkt von
 40 den Dicarbonsäuren und den Diolen aus.

Für die Verarbeitung der Polymere hat es sich als günstig erwiesen, die Polymere für die Basisschicht und die
 Deckschicht(en) so zu wählen, daß sich die Viskositäten der jeweiligen Polymerschmelzen nicht zu sehr unterscheiden.
 Im anderen Fall ist mit Fließstörungen oder Streifenbildung auf der fertigen Folie zu rechnen. Für die Beschreibung der
 Viskositätsbereiche der beiden Schmelzen wird eine modifizierte Lösungsmittelviskosität (SV-Wert oder solution visco-
 45 sity) verwendet. Für handelsübliche Polyethylterephthalate, die sich zur Herstellung von biaxial orientierten Folien
 eignen, liegen die SV-Werte im Bereich von 600 bis 1000. Um eine einwandfreie Qualität der Folie zu gewährleisten,
 sollte der SV-Wert der Copolymere für die Deckschicht im Bereich von 500 bis 1200 liegen. Falls erwünscht, kann an
 den jeweiligen Granulaten eine Festphasenkondensation durchgeführt werden, um die benötigten SV-Werte der Mate-
 rialien einzustellen. Allgemein gilt, daß sich die SV-Werte der Polymerschmelzen für Basis- und Deckschicht(en) um
 50 nicht mehr als 200, vorzugsweise nicht mehr als 100, unterscheiden sollten.

Die Polymere für die Deckschicht können auf 3 verschiedene Weisen hergestellt werden:

a) Bei der gemeinsamen Polykondensation werden Terephthalsäure und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure gemein-
 55 sam mit Ethylenglykol in einem Reaktionskessel vorgelegt und unter Verwendung der üblichen Katalysatoren und
 Stabilisatoren zu einem Polyester polykondensiert. Die Terephthalat- und Naphthalat-Einheiten sind dann in dem
 Polyester statistisch verteilt.

b) Polyethylterephthalat (PET) und Polyethylen-2,6-naphthalat (PEN) werden im gewünschten Verhältnis
 gemeinsam aufgeschmolzen und gemischt. Dies kann entweder in einem Reaktionskessel oder vorzugsweise in

einem Schmelzknetzer (Zweischneckenknetzer) oder einem Extruder erfolgen. Sofort nach dem Aufschmelzen beginnen Umesterungsreaktionen zwischen den Polyestern. Zunächst erhält man Blockcopolymere, aber mit zunehmender Reaktionszeit - abhängig von der Temperatur und Mischwirkung des Rührlements - werden die Blöcke kleiner, und bei langer Reaktionszeit erhält man ein statistisches Copolymer. Allerdings ist es nicht nötig und auch nicht unbedingt vorteilhaft zu warten, bis eine statistische Verteilung erreicht ist, denn die gewünschten Eigenschaften werden auch mit einem Blockcopolymer erhalten. Anschließend wird das erhaltene Copolymer aus einer Düse herausgepreßt und granuliert.

c) PET und PEN werden als Granulat im gewünschten Verhältnis gemischt und die Mischung dem Extruder für die Deckschicht zugeführt. Hier findet die Umesterung zum Copolymer direkt während der Herstellung der Folie statt. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß es sehr wirtschaftlich ist. In der Regel werden mit diesem Verfahren Blockcopolymere erhalten, wobei die Blocklänge von der Extrusionstemperatur, der Mischwirkung des Extruders und der Verweilzeit in der Schmelze abhängt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind 0,1 bis 20 Gew.-% der Polymere der Basisschicht identisch mit denen der Deckschicht. Diese werden der Basisschicht entweder direkt bei der Extrusion beigemischt oder sind automatisch in der Folie durch Regeneratzugabe enthalten. Der Anteil dieser Copolymere in der Basisschicht ist so gewählt, daß die Basisschicht kristallinen Charakter aufweist.

In einer weiteren Ausführungsform umfaßt die Folie auf der der Deckschicht abgewandten Seite eine weitere Deckschicht aus Polyethylenterephthalat, die Pigmente enthält.

Die erfindungsgemäße Folie zeigt eine überraschend hohe Sauerstoffbarriere. Werden dagegen für die Deckschicht(en) Polymere verwendet, die weniger als 40 Gew.-% Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten und mehr als 40 Gew.-% Ethylenterephthalat-Einheiten enthalten, dann ist die Folie in manchen Fällen zwar etwas weniger durchlässig für Sauerstoff als eine Standardpolyesterfolie (die zu 100 Gew.-% aus Polyethylenterephthalat besteht), die Durchlässigkeit ist jedoch noch immer viel zu hoch. Es wurde sogar gefunden, daß die Sauerstoffbarriere geringer ist als bei einer Standardpolyesterfolie, wenn die Deckschicht 30 bis 40 Gew.-% Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten und 60 bis 70 Gew.-% Ethylen-terephthalat-Einheiten enthält.

Weiterhin zeichnen sich die erfindungsgemäßen Folien dadurch aus, daß die Glasübergangstemperatur T_g des (Co)polymers bzw. der (Co)polymere der Deckschicht(en) im Vergleich zum Stand der Technik höher liegt als die Glasübergangstemperatur T_g der Polymere der Basisschicht. Die Glasübergangstemperatur der eingesetzten (Co)polymere für die Deckschicht(en) liegt vorzugsweise im Bereich von 80 bis 100 °C. Bei der Bestimmung der Glasübergangstemperaturen mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) können die Übergänge der beiden Schichten nicht unterschieden werden.

Glasübergänge, die beim ersten Aufheizvorgang an biaxial orientierten, wärmefixierten Folien bestimmt werden (im folgenden T_{g1} genannt), sind durch die Kristallinität sowie die molekularen Spannungen im amorphen Anteil der Proben in ihrem Ausmaß relativ gering, über einen breiten Temperaturbereich verteilt und zu höheren Temperaturen verschoben. Vor allem aufgrund von Orientierungseffekten eignen sie sich nicht zur Charakterisierung eines Polymers. Die Auflösung von DSC-Meßgeräten reicht oft nicht aus, um die wegen der Orientierung und Kristallinität kleinen und „verschmierten“ Glasstufen im ersten Aufheizvorgang (T_{g1}) der einzelnen Schichten der erfindungsgemäßen Folie zu erfassen. Wenn die Proben aufgeschmolzen und dann unter ihre Glasübergangstemperatur rasch wieder abgekühlt (abgeschreckt) werden, so werden die Orientierungseffekte eliminiert. Beim erneuten Aufheizen werden dann Glasübergänge (hier als T_{g2} bezeichnet) gemessen, die eine höhere Intensität haben und charakteristisch sind für die jeweiligen Polymere. Die Glasübergänge der einzelnen Schichten lassen sich allerdings auch hier nicht unterscheiden, weil sich die Schichten beim Aufschmelzen vermischen und die darin enthaltenen Polyester untereinander Umesterungsreaktionen eingehen. Es ist jedoch völlig ausreichend, die T_{g2} der gesamten coextrudierten Folien mit der T_{g2} des für die Basisschicht verwendeten Polymers zu vergleichen. In bekannten Folien liegt der T_{g2} -Wert der Basisschicht höher als der der coextrudierten Folie, während der T_{g2} -Wert der Deckschicht niedriger liegt als der der Basisschicht und auch der der coextrudierten Folie. In der erfindungsgemäßen Folie ist dies gerade umgekehrt. Hier liegt der T_{g2} -Wert der coextrudierten Folie höher als der der Basisschicht, aber unterhalb des T_{g2} -Werts der Deckschicht.

Die Basisschicht und die Deckschicht(en) können zusätzlich übliche Additive, wie Stabilisatoren und Antiblockmittel, enthalten. Sie werden zweckmäßig dem Polymer bzw. der Polymermischung bereits vor dem Aufschmelzen zugesetzt. Als Stabilisatoren werden beispielsweise Phosphorverbindungen, wie Phosphorsäure oder Phosphorsäureester, eingesetzt. Typische Antiblockmittel (in diesem Zusammenhang auch als Pigmente bezeichnet) sind anorganische und/oder organische Partikel, beispielsweise Calciumcarbonat, amorphe Kieselsäure, Talk, Magnesiumcarbonat, Bariumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Lithiumphosphat, Calciumphosphat, Magnesiumphosphat, Aluminiumoxid, LiF, Calcium-, Barium-, Zink- oder Mangan-Salze der eingesetzten Dicarbonsäuren, Ruß, Titandioxid, Kaolin oder vernetzte Polystyrol- oder Acrylat-Partikel.

Als Additive können auch Mischungen von zwei und mehr verschiedenen Antiblockmitteln oder Mischungen von Antiblockmitteln gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Partikelgröße gewählt werden. Die Partikel kön-

nen den einzelnen Schichten in den üblichen Konzentrationen, z.B. als glykolische Dispersion während der Polykondensation oder über Masterbatch bei der Extrusion zugegeben werden. Als besonders geeignet haben sich Pigmentkonzentrationen von 0,0001 bis 5 Gew.-% erwiesen. Eine detaillierte Beschreibung der Antiblockmittel findet sich beispielsweise in der EP-A 0 602 964.

5 Zur Einstellung weiterer gewünschter Eigenschaften kann die Folie corona- bzw. flammvorbehandelt und/oder beschichtet sein. Typische Beschichtungen sind haftvermittelnde, antistatische, schlupfverbessernde oder dehnstärkende Schichten.

Es bietet sich an, diese zusätzlichen Schichten über in-line coating mittels wässriger Dispersionen vor der Querverstreckung auf die Folie aufzubringen.

10 Die erfindungsgemäße Polyesterfolie enthält vorzugsweise noch eine zweite Deckschicht. Aufbau, Dicke und Zusammensetzung einer zweiten Deckschicht können unabhängig von der bereits vorhandenen Deckschicht gewählt werden, wobei die zweite Deckschicht ebenfalls die bereits genannten Polymere oder Polymermischungen enthalten kann, welche aber nicht mit der ersten Deckschicht identisch sein müssen. Die zweite Deckschicht kann auch andere gängige Deckschichtpolymere enthalten.

15 Zwischen der Basisschicht und den Deckschicht(en) kann sich gegebenenfalls noch eine Zwischenschicht befinden. Sie kann aus den für die Basisschichten beschriebenen Polymeren bestehen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht sie aus dem für die Basisschicht verwendeten Polyester. Sie kann auch die beschriebenen üblichen Additive enthalten. Die Dicke der Zwischenschicht ist im allgemeinen größer als 0,3 µm und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 15 µm, insbesondere 1,0 bis 10 µm.

20 Die Dicke der Deckschicht(en) ist im allgemeinen größer als 0,1 µm und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 5 µm, insbesondere 0,2 bis 4 µm, wobei die Deckschichten gleich oder verschieden dick sein können.

Die Gesamtdicke der erfindungsgemäßen Polyesterfolie kann innerhalb weiter Grenzen variieren und richtet sich nach dem beabsichtigten Verwendungszweck. Sie beträgt vorzugsweise 4 bis 100 µm, insbesondere 5 bis 50 µm, vorzugsweise 6 bis 30 µm, wobei die Basisschicht einen Anteil von vorzugsweise etwa 40 bis 90 % an der Gesamtdicke hat.

25 Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die Herstellungskosten der erfindungsgemäßen Folie nur unwesentlich über denen einer Folie aus Standardpolyesterrohstoffen liegen. Die sonstigen verarbeitungs- und gebrauchrelevanten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Folie bleiben im wesentlichen unverändert oder sind sogar verbessert. Daneben ist bei der Herstellung der Folie gewährleistet, daß das Regenerat in einem Anteil von bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, wiederverwendet werden kann, ohne daß dabei die physikalischen Eigenschaften der Folie nennenswert negativ beeinflusst werden.

Die Folie eignet sich hervorragend zum Verpacken von Nahrungs- und Genußmitteln.

Zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Folien wurden die folgenden Methoden benutzt:

35 Die Messung der Sauerstoffbarriere erfolgte mit einem OX-TRAN 2/20 von Mocon Modern Controls (USA) entsprechend DIN 53 380, Teil 3.

Zur Bestimmung des SV-Wertes (SV = solvent viscosity) wurde eine Polyester-Probe in einem Lösungsmittel (Dichloroessigsäure) gelöst. Die Viskosität dieser Lösung sowie die Viskosität des reinen Lösungsmittels wurden in einem Ubbelohde-Viskosimeter gemessen. Aus den beiden Werten wurde der Quotient ermittelt, davon 1.000 abgezogen und dieser Wert mit 1000 multipliziert. Das Resultat war der SV-Wert („solution viscosity“).

40 Die Reibung wurde nach DIN 53 375 bestimmt. Die Gleitreibungszahl wurde 14 Tage nach der Produktion gemessen.

Die Oberflächenspannung wurde mit der sogenannten Tintenmethode (DIN 53 364) bestimmt.

Die Trübung der Folie wurde nach ASTM-D 1003-52 gemessen. Die Trübungsmessung nach Hölz wurde in Anlehnung an ASTM-D 1003-52 bestimmt, wobei jedoch zur Ausnutzung des optimalen Meßbereichs an vier übereinanderliegenden Folienlagen gemessen und anstelle einer 4°-Lochblende eine 1°-Spaltblende eingesetzt wurde.

45 Der Glanz wurde nach DIN 67 530 bestimmt. Gemessen wurde der Reflektorwert als optische Kenngröße für die Oberfläche einer Folie. Angelehnt an die Normen ASTM-D 523-78 und ISO 2813 wurde der Einstrahlwinkel mit 20° oder 60° eingestellt. Ein Lichtstrahl trifft unter dem eingestellten Einstrahlwinkel auf die ebene Prüffläche und wird von dieser reflektiert bzw. gestreut. Die auf den photoelektronischen Empfänger auffallenden Lichtstrahlen werden als proportionale elektrische Größe angezeigt. Der Meßwert ist dimensionslos und muß mit dem Einstrahlwinkel angegeben werden.

50 Die Glasübergangstemperaturen T_{g1} und T_{g2} wurden anhand von Folienproben mit Hilfe der DSC (Differential Scanning Calorimetry) bestimmt. Verwendet wurde ein DSC 1090 der Fa. DuPont. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 20 K/min und die Einwaage ca. 12 mg. Im ersten Aufheizvorgang wurde der Glasübergang T_{g1} ermittelt. Die Proben zeigten vielfach eine Enthalpielaxation (ein Peak) zu Beginn des stufenförmigen Glasübergangs. Als T_{g1} wurde die Temperatur genommen, bei der die stufenförmige Veränderung der Wärmekapazität - unabhängig von der peakförmigen Enthalpielaxation - ihre halbe Höhe im ersten Aufheizvorgang erreichte. In allen Fällen wurde nur eine einzige Glasübergangsstufe im Thermogramm beim ersten Aufheizen beobachtet. Möglicherweise überdeckten die peakförmigen

gen Enthalpielaxationen die Feinstruktur der Stufe oder die Auflösung des Gerätes war für eine Auftrennung der kleinen, „verschmierten“ Übergänge von orientierten, kristallinen Proben nicht ausreichend. Um die thermische Vorgeschichte zu eliminieren, wurden die Proben nach dem Aufheizen 5 Minuten bei 300° C gehalten und dann anschließend mit flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Aus dem Thermogramm für das zweite Aufheizen wurde die Temperatur für den Glasübergang T_g als die Temperatur bei halber Stufenhöhe entnommen.

Die folgenden Beispiele illustrieren die Erfindung. Die verwendeten Produkte (Warenzeichen und Herstellerfirma) sind jeweils nur einmal angegeben und beziehen sich dann auch auf die folgenden Beispiele.

Beispiel 1

Das Polymer für die Deckschicht wurde durch gemeinsame Polykondensation hergestellt. Dazu wurden Dimethylterephthalat und Naphthalin-2,6-dicarbonsäuredimethylester in einem Reaktor im Molverhältnis 0,54 : 1,00 (entspricht einer Zusammensetzung von 30 Gew.-% Ethylterephthalat-Einheiten und 70 Gew.-% Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten im fertigen Copolymer) gemischt und mit Ethyenglykol und 300 ppm Manganacetat als Katalysator versetzt. Bei einer Temperatur von 160 bis 250°C und bei Atmosphärendruck wurde unter Rühren die Umesterung durchgeführt. Das dabei entstehende Methanol wurde abdestilliert. Anschließend wurde eine äquimolare Menge phosphorige Säure als Stabilisator und 400 ppm Antimontrioxid als Katalysator zugegeben. Bei 280 °C und einem Druck von weniger als 1 mbar wurde dann unter Rühren die Polykondensation durchgeführt. Anhand des am Rührer gemessenen Drehmoments ließ sich das erreichte Molekulargewicht ermitteln. Die Schmelze wurde nach Ende der Reaktion mit Stickstoff aus dem Reaktor gedrückt und granuliert.

Beispiel 2

Es wurden handelsübliche Polyethylterephthalat- und Polyethylen-2,6-naphthalat-Granulate verwendet. Die Granulate wurden jeweils etwa 4 h bei einer Temperatur von etwa 160 °C getrocknet und kristallisiert. Anschließend wurden die beiden Materialien in einem Verhältnis von 30 : 70 (30 Gew.-% Polyethylterephthalat- und 70 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat) in einen Mischer gegeben und dort unter Rühren homogenisiert. Die Mischung wurde anschließend in einem ZweisechneckenCompounder (ZSK der Fa. Werner und Pfleiderer, Stuttgart) bei einer Temperatur von etwa 300 °C und einer Verweilzeit von ca. 3 min extrudiert. Die Schmelze wurde zu Strängen extrudiert und in Form von Chips geschnitten. In der Extrusion entstand ein Copolymer durch Reaktion zwischen dem Polyethylterephthalat und Polyethylen-2,6-naphthalat.

Beispiel 3

Beispiel 2 wurde wiederholt mit der Abweichung, daß Chips aus Polyethylterephthalat und Polyethylen-2,6-naphthalat in einem Mischungsverhältnis von 3 : 7 direkt dem Einschneckenextruder für die Folienherstellung zugeführt wurden. Dort wurden die beiden Materialien bei etwa 300 °C extrudiert. Die Schmelze wurde filtriert und in einer Mehrschichtdüse zu einem Flachfilm ausgeformt und als Deckschicht der Basisschicht überlagert. Der Mehrschichtfilm wurde über die Düsenlippe ausgestoßen und auf einer Kühlwalze verfestigt. Die Verweilzeit der beiden Polymere in der Extrusion betrug ca. 5 min. Die weiteren Verarbeitungsschritte waren wie oben angegeben. Auch hier entstand das Copolymer in der Extrusion bei den angegebenen Bedingungen.

Beispiel 4

Chips aus Polyethylterephthalat wurden bei 160 °C auf eine Restfeuchte von weniger als 50 ppm getrocknet und dem Extruder für die Basisschicht zugeführt. Daneben wurden Chips aus Polyethylterephthalat und Polyethylen-2,6-naphthalat (im Gewichtsverhältnis von 3 : 7) ebenfalls bei 160 °C auf eine Restfeuchte von 50 ppm getrocknet und den beiden Extrudern für die Deckschichten zugeführt. Die Bedingungen im Extruder für die Deckschichten waren wie in Beispiel 3.

Durch Coextrusion und anschließende stufenweise Orientierung in Längs- und Querrichtung wurde dann eine transparente dreischichtige Folie mit symmetrischem Aufbau und einer Gesamtdicke von 12 µm hergestellt. Die Deckschichten hatten eine Dicke von jeweils 2,0 µm.

Basisschicht:

95 Gew.-% Polyethylterephthalat (RT 49 von Hoechst AG) mit einem SV-Wert von 800 und
5 Gew.-% Masterbatch aus 99 Gew.-% Polyethylterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel ([®]Sylobloc 44 H der Firma Grace) mit einer mittleren Teilchengröße von 4,5 µm.

Deckschichten:

- 70 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat ([®]Polyclear N 100 Prepolymer von Hoechst AG) mit einem SV-Wert von 800,
 20 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und
 5 10 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel mit einer mittleren Teilchengröße von 2,0 µm.

Die einzelnen Verfahrensschritte waren:

10

15

20

25

Extrusion	Temperaturen:	Deckschicht:	300 °C
		Basisschicht:	300 °C
	Temperatur der Abzugswalze:		30 °C
	Düsenspaltweite:		1 mm
	Temperatur der Abzugswalze:		30 °C
Längsstreckung	Temperatur:	85-135 °C	
	Längsstreckverhältnis:	4,0 : 1	
Querstreckung	Temperatur:	85-135 °C	
	Querstreckverhältnis:	4,0 : 1	
Fixierung	Temperatur:	230 °C	

Die Folie hatte die geforderte Sauerstoffbarriere.

30 Beispiel 5

Analog zu Beispiel 4 wurde durch Coextrusion eine dreischichtige Folie mit einer Gesamtdicke von 12 µm hergestellt. Die Deckschicht A hatte eine Dicke von 2,0 µm, die Deckschicht C von 1,5 µm.

35 Basisschicht:

100 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800

Deckschicht A:

40

- 70 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat mit einem SV-Wert von 800,
 20 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und
 10 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel mit einer mittleren Teilchengröße von 2,0 µm.

45

Deckschicht C:

- 80 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und
 20 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel, die zu 50 %
 50 eine mittlere Teilchengröße von 2,5 µm und zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hatten.

Die Verfahrensbedingungen waren für alle Schichten wie im Beispiel 4.

55 Beispiel 6

Eine coextrudierte Folie mit der Rezeptur gemäß Beispiel 5, bei der die Deckschicht A 2,0 µm dick und wie folgt zusammengesetzt war:

- 90 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat mit einem SV-Wert von 800 und
10 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel mit einer mittleren Teilchengröße von 1,0 µm,

5 wurde unter den Verfahrensbedingungen gemäß Beispiel 4 hergestellt.

Beispiel 7

10 Eine coextrudierte Folie mit der Rezeptur gemäß Beispiel 5, bei der die Deckschicht A 2,5 µm dick und wie folgt zusammengesetzt war:

- 90 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat mit einem SV-Wert von 800,
10 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat mit einem SV-Wert von 800 und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel mit einer mittleren Teilchengröße von 1,0 µm,

15 wurde unter den Verfahrensbedingungen gemäß Beispiel 4 hergestellt. Doch wurden jetzt die Temperaturen bei der Längs- und Querstreckung um etwa 10 °C angehoben.

Beispiel 8

20 Analog zu Beispiel 5 wurde durch Coextrusion eine dreischichtige Folie mit einer Basisschicht und zwei Deckschichten hergestellt. Die Gesamtdicke der Folie betrug 12 µm. Die Deckschicht A hatte dabei eine Dicke von 3, die Deckschicht C von 1,5 µm.

25 Basisschicht:

- 100 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800

Deckschicht A:

30 100 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat mit einem SV-Wert von 800

Deckschicht C:

- 35 80 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und
20 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel, die zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 2,5 µm und zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hatten.

40 Die Verfahrensbedingungen waren für alle Schichten wie in Beispiel 7 angegeben.

Beispiel 9

Analog zu Beispiel 4 wurde eine coextrudierte Folie hergestellt, wobei jetzt das Copolymer für die Deckschichten nach Beispiel 2 hergestellt wurde. Sonst waren die Bedingungen wie im Beispiel 4 angegeben.

Beispiel 10

Analog zu Beispiel 4 wurde eine coextrudierte Folie hergestellt, wobei jetzt das Copolymer für die Deckschichten nach Beispiel 1 hergestellt wurde. Sonst waren die Bedingungen wie in Beispiel 4 angegeben.

Beispiel 11

55 In ähnlicher Weise wie in Beispiel 4 wurde durch Coextrusion eine zweischichtige Folie mit einer Basis- und einer Deckschicht und einer Gesamtdicke von 12 µm hergestellt. Die Deckschicht hatte dabei eine Dicke von 3 µm.

Basisschicht:

- 80 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und

20 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel, die zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 2,5 µm und zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hatten.

Deckschicht:

5

60 Gew.-% Polyethylen-naphthalat mit einem SV-Wert von 800,

30 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und

10 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel mit einer mittleren Teilchengröße von 2,0 µm.

10

Die Verfahrensbedingungen waren für alle Schichten wie in Beispiel 4 gewählt.

Beispiel 12

15

Es wurde eine dreischichtige Folie wie im Beispiel 7 beschrieben hergestellt mit der einzigen Abweichung, daß die Dicke der Deckschicht A nur 1,0 µm betrug.

Vergleichsbeispiel V1

20

Es wurde eine Folie entsprechend Beispiel 11 hergestellt. Für die Deckschicht A wurde jedoch ein Copolyester aus 82 Gew.-% Ethylenterephthalat und 18 Gew.-% Ethylenisophthalat verwendet.

Vergleichsbeispiel V2

25

Es wurde eine Folie entsprechend Beispiel 11 hergestellt. Für die Deckschicht A wurde jetzt ein Polymergemisch aus 50 Gew.-% Ethylenterephthalat und 50 Gew.-% Ethylen-2,6-naphthalat verwendet.

Vergleichsbeispiel V3

30

Es wurde eine Folie entsprechend Beispiel 11 hergestellt. Für die Deckschicht A wurde jetzt ein Polymergemisch aus 70 Gew.-% Ethylenterephthalat und 30 Gew.-% Ethylen-2,6-naphthalat verwendet.

Vergleichsbeispiel V4

35

Es wurde eine Folie entsprechend Beispiel 11 hergestellt. Für die Deckschicht A wurde jetzt ein Polymergemisch aus 90 Gew.-% Ethylenterephthalat und 10 Gew.-% Ethylen-2,6-naphthalat verwendet.

Vergleichsbeispiel V5

40

Eine einschichtige PET-Folie wurde mit folgender Schichtzusammensetzung hergestellt:

80 Gew.-% Polyethylenterephthalat mit einem SV-Wert von 800 und

20 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylenterephthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel, die zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 2,5 µm und zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hatten.

45

Vergleichsbeispiel V6

Eine einschichtige PEN-Folie wurde mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

50

80 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat mit einem SV-Wert von 1000 und

20 Gew.-% Masterbatch aus 99,0 Gew.-% Polyethylen-2,6-naphthalat und 1,0 Gew.-% Kieselsäurepartikel, die zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 2,5 µm und zu 50 % eine mittlere Teilchengröße von 1,0 µm hatten.

55

Die Folie zeigte zwar gute Barrierewerte; sie ist jedoch aufgrund der hohen Herstellungskosten für Lebensmittelverpackungen ungeeignet.

Die Eigenschaften der gemäß den Beispielen 4 bis 12 und V1 bis V6 hergestellten Folien sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten in der Deckschicht A (in Gew.-%)	Ethylenterephthalat-Einheiten in der Deckschicht A (in Gew.-%)	Ethylenisophthalat-Einheiten in der Deckschicht A (in Gew.-%)
4	70	30	0
5	70	30	0
6	90	10	0
7	100	0	0
8	100	0	0
9	70	30	0
10	70	30	0
11	60	40	0
12	100	0	0
V1	0	82	18
V2	50	100	0
V3	30	0	0
V4	10	50	0
V5	100	0	0
V6	0	100	0

Tabelle 2

Beispiel.Nr.	Foliendicke (µm)	Deckschichtdicke A/C(A) (µm)	Folienaufbau	Sauerstoffpermeation (cm ³ /m ² bar d)	Glanz (60° Meßwinkel)		Trübung
					A-Seite	C-Seite	
4	12	2,0/2,0	ABA	70	175	175	2,5
5	12	2,0/1,5	ABC	80	174	175	2,6
6	12	2,0/1,5	ABC	65	176	175	2,5
7	12	2,5/1,5	ABC	55	155	155	4,0
8	12	3,0/1,5	ABC	45	160	155	4,0
9	12	2,0/2,0	ABA	70	175	175	2,5
10	12	2,0/2,0	ABA	70	175	175	2,5
11	12	3,0	AB	80	175	178	1,5
12	12	1,0/1,0	ABC	62	160	165	3,5
V1	12	3,0	AB	102	145	160	3,0
V2	12	3,0	AB	115	120	150	6,5
V3	12	3,0	AB	110	120	150	6,5
V4	12	3,0	AB	95	175	175	1,5

Tabelle 2 (fortgesetzt)

Beispiel Nr.	Foliendicke (μm)	Deckschicht- dicke A/C(A) (μm)	Folienaufbau	Sauerstoffper- meation ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ bar d}$)	Glanz (60° Meßwinkel)		Trübung
					A-Seite	C-Seite	
V5	12	0	A	100	175	178	4,0
V6	12	0	A	30	175	178	4,0

Patentansprüche

1. Transparente, biaxial orientierte Polyesterfolie mit einer Basisschicht, die zu mindestens 80 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester besteht, und mindestens einer Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht aus einem Polymer oder einem Gemisch von Polymeren besteht, das mindestens 40 Gew.-% Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten enthält und bis zu 60 Gew.-% an Ethylen-terephthalat-Einheiten und ggf. bis zu 60 Gew.-% an Einheiten aus cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen und/oder Dicarbonsäuren enthält, mit der Maßgabe, daß der T_g -Wert der Polyesterfolie über dem T_g -Wert der Basisschicht, aber unter dem T_g -Wert der Deckschicht liegt.
2. Folie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht mindestens 65 Gew.-%, bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, an Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten enthält.
3. Folie gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Sauerstoffpermeation von Weniger als 80 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ bar d}$, bevorzugt weniger als 75 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ bar d}$, besonders bevorzugt weniger als 70 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \text{ bar d}$, aufweist.
4. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht eine Dicke von 0,2 bis 6 μm , vorzugsweise von 0,3 bis 5,5 μm , besonders bevorzugt von 0,3 bis 5,0 μm , aufweist.
5. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie zweischichtig ist und aus der Basisschicht und der Deckschicht besteht.
6. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie dreischichtig ist und aus der Basisschicht und je einer Deckschicht auf beiden Seiten der Basisschicht besteht.
7. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Deckschichten pigmentiert ist.
8. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf mindestens einer Seite mit einer Corona behandelt ist.
9. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf mindestens einer Seite in-line beschichtet ist.
10. Verfahren zur Herstellung der Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, umfassend die Schritte
 - a) Herstellen einer Folie aus Basis- und Deckschicht(en) durch Coextrusion,
 - b) biaxiales Verstrecken der Folie und
 - c) Thermofixieren der verstreckten Folie.
11. Verwendung der Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 zum Verpacken von Nahrungs- und Genußmitteln.